Über
polyanionige Verbindungen des Phosphors
und einfache Phosphor - Natrium - Verbindungen

Inaugural - Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
der
Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Johann-Wolfgang-Goethe - Universität
Frankfurt am Main

Kennziffer D 30

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

vorgelegt von
Werner Zschaage

1954

Kurzfassung.

1. In der vorliegenden Arbeit wird zunächst eine Zusammenstellung der Literaturangaben über die Verbindungen des Phosphors mit Wasserstoff oder Natrium oder mit diesen beiden Elementen gegeben. Bei der experimentellen Nachprüfung der von E.Ch.Evers und seinen Mitarbeitern untersuchten Reaktion des Natriums mit farblosem Phosphor in flüssigem Ammoniak zeigte es sich, daß die hierbei nach Evers entstehende Verbindung "$Na_4P_2 \cdot 2\ NH_3$" nicht als Diammoniakat des Tetranatriumdiphosphids aufzufassen ist, sondern als stöchiometrisches Gemisch von einem Molekül $Na_2H_2P_2$ mit zwei Molekülen Natriumamid.

2. Die thermische Zersetzung des reinen $Na_2H_2P_2$ bei 460° liefert unter Wasserstoffabgabe eine bisher noch nicht beschriebene schwarze Verbindung der Zusammensetzung NaP. Die gleiche Verbindung wird erhalten, wenn $NaPH_2$ bei 460° der Pyrolyse unterworfen wird, wobei die entwickelten Gase Wasserstoff und Phosphin nicht abgepumpt werden dürfen. Das anfangs in Einklang mit den Angaben von C.Legoux entstehende Phosphin reagiert unter diesen Bedingungen im weiteren Verlauf der Pyrolyse mit dem Bodenkörper unter Wasserstoffabgabe und Bildung von NaP.

3. Es wird die Darstellung des Diammoniakates des Mononatriumdihydrogenphosphides ($NaPH_2 \cdot 2\ NH_3$) beschrieben. Stellt man $NaPH_2$ nach den Angaben von A.Joannis aus rein ammoniakalischer Natriumlösung und Phosphin dar, so kann im Gegensatz zu der Annahme von H.Albers und W.Schuler keine Natriumamidbildung beobachtet werden.

4. Sowohl $NaPH_2$ als auch $Na_2H_2P_2$ sind imstande, farblosen Phosphor in beträchtlichen Mengen anzulagern, wenn sie in flüssigem Ammoniak gelöst vorliegen. Die phosphorreichsten der aus diesen Grundkörpern dargestellten Polyphosphide entsprachen den Formeln $NaH_2P_{4,69}$ bzw. $Na_2H_2P_{18,8}$. Die Formel $NaH_2P_{4,69}$ gibt noch nicht den maximalen Umfang der Phosphoranlagerung an, da bei ihrer Darstellung der gesamte zugesetzte elementare Phosphor gelöst wurde.

5. Die Wasserstoffatome der Verbindungen vom Typ $Na_2H_2P_2 \cdot P_x$ werden mit steigender Phosphoranlagerung zunehmend dissoziationsfähiger und können dann in flüssigem Ammoniak mit Natriumamid unter Ammoniakbildung reagieren. Diese Reaktion vollzieht sich, wenn ammoniakalische Natriumlösung auf überschüssigen farblosen Phosphor einwirkt. Aus dem neben Natriumamid zunächst entstehenden $Na_2H_2P_2$ bilden sich anfangs Polyphosphide der allgemeinen Formel $Na_2H_2P_2 \cdot P_x$, die sich bei weiterer Phosphoranlagerung mit Natriumamid umsetzen,

wobei Substanzen der Formel $Na_4P_4 \cdot P_x$ entstehen. Als phosphorreichste Verbindung dieser Art konnte $Na_4P_{29,7}$ erhalten werden.

6. Alle in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Natriumphosphide mit einem P/Na-Verhältnis von 2,5 oder darunter waren in ammoniakfreiem Zustand gelb bis orangerot gefärbt und sehr luftempfindlich. Auf Grund ihrer Röntgendiagramme mußten sie als kristallin bezeichnet werden. Natriumpolyphosphide mit einem Atomverhältnis P/Na von 3,7 oder darüber zeigten rotbraune bis rotschwarze Farbe; sie waren gegen Luft recht beständig und röntgenamorph. Dies galt sowohl für die Phosphoranlagerungsprodukte des $NaPH_2$ und $Na_2H_2P_2$, als auch für die wasserstofffreien Natriumpolyphosphide.

7. Aus einer dieser Verbindungen von der Formel $Na_4P_{15,1}$ wurde bei 400° Phosphor absublimiert. Dabei blieb als Rückstand eine gelbbraune, kristalline und sehr luftempfindliche Substanz der Zusammensetzung $Na_2P_{4,98}$. Dem ganzen Verhalten nach handelte es sich um das erstmals von L.Hackspill und R.Bossuet aus den Elementen dargestellte Na_2P_5.

8. Die vorstehend beschriebenen Eigenschaften und Reaktionen der Natriumpolyphosphide lassen sich zu den entsprechenden Beobachtungen E.Zintl's an den polyanionigen Verbindungen der vierten, fünften und sechsten Hauptgruppe des periodischen Systems in Parallele setzen. Der Salzcharakter dieser Verbindungen bleibt nur solange erhalten, wie mindestens das Kation von angelagertem Ammoniak umhüllt ist. Der Entzug des Ammoniaks verursacht eine tiefgreifende Umlagerung der Struktur, wobei Mischungen entsprechender Legierungsphasen entstehen. Die phosphorreichen Natriumpolyphosphide bilden hierbei neben amorphem Phosphor die phosphorreichste, aus den Elementen bei erhöhter Temperatur erhältliche Verbindung Na_2P_5.

9. Die in der Literatur beschriebenen und die neu aufgefundenen Verbindungen wurden in einer Art Stammtafel zusammengestellt. In ihr werden neben den schon bekannten alle neuen genetischen Beziehungen aufgezeigt, die sich aus den Experimenten der vorliegenden Arbeit ergaben.

10. Es wurden ferner aus Schwefelwasserstoff und farblosem Phosphor von Zimmertemperatur heteropolyanionige Ammoniumsalze dargestellt. Dabei wurden in 17 Stunden pro Mol Ammoniumsulfid ca. 15 Grammatome Phosphor aufgenommen. Solche phosphorreichen Substanzen sind röntgenamorph, schwarz und verändern sich an der Luft nicht sichtbar. Das phosphorärmste der erhaltenen Präparate von der Formel $(NH_4)_2SP_{2,58} \cdot x\ NH_3$ hingegen war rotbraun und lieferte ein

einfaches Röntgendiagramm. An der Luft färbte sich die Substanz unter Schwefelwasserstoffabgabe gelbbraun und wurde dann röntgenamorph. Es dürfte hier das erste bekannte kristallisierte heteropolyanionige Ammoniumsalz erhalten worden sein.

Lebenslauf.

Am 24. Juni 1927 wurde ich, Hanns Werner Zschaage, als Sohn des Dipl.-Ing. Walter Zschaage und seiner Ehefrau Charlotte, geb. Doberenz, in Frankfurt am Main geboren.

Von 1933 bis 1937 besuchte ich die Volksschule in Frankfurt am Main und Oberschulen in Frankfurt am Main, Oberursel i.Ts. und Chemnitz i.Sa. Im Winter 1945/46 absolvierte ich einen Reifeprüfungskursus an der "Oberschule für Jungen" in Chemnitz, an dessen Abschluß ich das Abitur ablegte.

Von 1946 bis 1951 studierte ich Chemie an der Universität zu Greifswald. Die Diplomchemiker-Vorprüfung bestand ich im Frühjahr 1949, die Diplomchemiker-Hauptprüfung im Sommer 1951.

Seit dem Frühjahr 1948 war ich Angestellter des Anorganisch-chemischen Institutes der Universität Greifswald.

1951 übersiedelte ich nach Frankfurt am Main. Von April 1953 bis zum August 1954 war ich wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für anorganische Chemie der Johann-Wolfgang-Goethe-Universität. In diesem Institut führte ich vom Wintersemester 1952/53 bis zum Sommersemester 1954 die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Untersuchungen durch.

Meine akademischen Lehrer waren:
Bayer, Gross, Haendler, Hartner, Hauffe, G.Jander, Lüttringhaus, O'Daniel, Pichler, Royen, Schallreuter.

Ihnen bin ich zu großem Dank verpflichtet, ebenso wie der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie für ihre Unterstützung mit Forschungsmitteln.

1.Referent: Prof. Dr. P. Royen
2.Referent: Prof. Dr. H. O'Daniel

Tag der mündlichen Prüfung: 21.12.1954

54/190 x